Ueber einige

Diphenylaminderivate der Oxycarbonsäuren

und

Beitrag zur Kenntniss

der Krokon- und Leukonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

von

August Haanen.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1891.

Seinem lieben Onkel

Barth. Haanen,

Reichs- und Landtagsabgeordneten,

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeiten wurden vom Wintersemester 1889/90 bis Ende Wintersemester 1890/91 im Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für sein reges Interesse an den Arbeiten, Herrn Professor R. Nietzki für den bewährten Rath, den er mir zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank abzustatten.

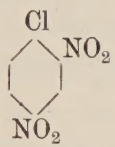
Ueber einige Diphenylaminderivate der Oxycarbonsäuren.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0056

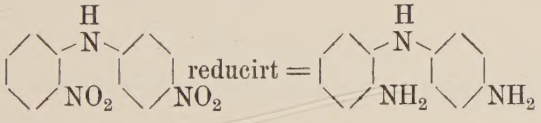
Einleitung.

Nietzki und Ernst, welche durch die Einwirkung des von Clemm dargestellten Dinitrochlorbenzols

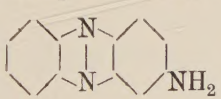


auf Paraphenylendiamin, Orthotoluylendiamin etc. eine Reihe von Diphenylaminderivaten darstellten, gelang es durch Reduction und darauf folgender Oxydation dieser Körper Farbstoffe zu erhalten, welche in die Klasse der Azine gehören.

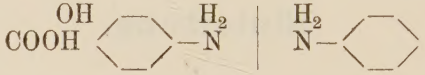
Der Vorgang der Azin-Bildung lässt sich durch folgendes Schema verdeutlichen:



Dieses oxydirt:



In den Berichten der deutsch-chemischen Gesellschaft, Bd. 22, Seite 290 veröffentlichte Limpricht eine Methode zur Darstellung der Amidoparasalicylsäure, nach welcher er diesen Körper aus dem entsprechenden Azofarbstoffe der Salicylsäure durch Reduction erhielt:



Nietzki und Ruppert stellten fast gleichzeitig, Bericht Bd. 23, Seite 3476 nach derselben Reaction die Amidoderivate der Ortho- und Metakresotinsäure dar.

Ein Theil vorliegender Arbeit bezweckt, die noch fehlende Amidoparakresotinsäure zu erhalten.

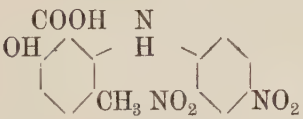
Wie schon in der Einleitung erwähnt, war der Hauptzweck dieser Arbeit, die Einwirkung des Clemm'schen Dinitrochlorbenzols auf die Amine der Oxycarbonsäuren zu studiren, um zu den Diphenylaminderivaten derselben zu gelangen.

Zu den Condensationen sollten die Ortho-, Meta- und Paraamidokresotinsäuren und die Salicylsäure verwandt werden. Da aber die Paraamidokresotinsäure noch nicht bekannt war, so musste zuerst die Darstellung derselben erfolgen, welche am Schlusse der Arbeit zugefügt ist.

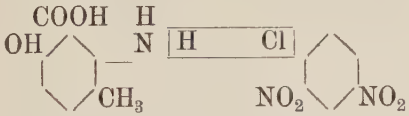
Zuerst versuchte ich, durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Amidoparakresotinsäure zu einer

Dinitrophenylamidoparakresotinsäure

zu gelangen, welcher nachstehende Formel zukommt,



Die Bildungsweise lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



10 gr salzsaures Salz oder Paraamidokresotinsäure wurden mit 7 gr essigsaurem Natron und 5,5 gr Kalihydrat in möglichst wenig Wasser gelöst. In diese Lösung wurde sodann eine Auflösung von 10 gr Dinitrochlorbenzol in einem halben Liter Alkohol eingetragen. Das

Gemisch färbt sich schon direct nach dem Eingiessen dunkelroth. Die vollständige Bildung der Dinitrophenylamidoparakresotinsäure geht aber erst dann vor sich, nachdem das Reactionsgemisch 6—8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt worden ist. Hierbei scheidet sich schon in der Wärme ein Theil des Körpers in lebhaft flimmernden Blättchen ab. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Ausbeute ist nahezu eine theoretische.

Das so erhaltene Kalisalz wurde sodann auf dem Filter von der Mutterlauge befreit und mit soviel verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis es in die Säure übergegangen war, was leicht daran erkannt wird, dass die orangebraune Masse eine hellrothe Farbe angenommen hat.

Der Körper ist in Wasser schwer löslich, lässt sich dagegen leicht in Alkohol, aus welchem er in schön krystallisirter Form erhalten werden kann, lösen.

Durch das Vorhandensein mehrerer saurer Gruppen zeigte dieses Condensationsproduct ausgesprochenen sauren Charakter und bildet in Folge dessen leicht Kali- und Natronsalze.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 243°.

Die mehrfach unkrystallisirte und bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse nachstehende Resultate:

I. 0,1906 gr Substanz geben 0,3552 gr Kohlensäure und 0,0628 gr Wasser.

II. 0,1343 gr Substanz geben 15 cc Stickstoff bei 20° und 739 mm Barometerdruck.

Theorie:	Gefunden:	
Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_7$ (333)	I	II
C = 50,45	50,82	—
H = 3,3	3,66	—
N = 12,61	—	12,87.

Es ergeben sich also Zahlen, welche mit genügender Sicherheit oben aufgestellte Constitutionsformel beweisen.

Um zur Darstellung der

Dinitrophenylamidoorthokresotinsäure

zu gelangen, musste zuerst die von Nietzki und Ruppert erhaltene Orthoamidokresotinsäure dargestellt werden. Ich hielt mich hierbei vollständig an die Vorschrift, welche von oben genannten Autoren veröffentlicht wurde. Nachdem zuerst durch Einwirkung einer Diazobenzolchloridlösung auf die alkalische Orthokresotinsäurelösung die Azobenzolkresotinsäure dargestellt war, wurde dieselbe durch langsames Eintragen in ein Reductionsgemisch von Zinnchlorür und Salzsäure unter stetem Zusatz von metallischem Zinn reducirt, wobei nach reichlichem Zusatze von concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz der Amidoorthokresotinsäure fast in theoretischer Menge abgeschieden wurde. Durch mehrmaliges Auflösen in möglichst wenig Wasser und auskrystallisiren lassen, wurde das Amin rein dargestellt.

50 gr dieser erst erhaltenen Amidoorthokresotinsäure mit 7 gr essigsaurem Natron und 5,5 gr Kalihydrat in möglichst wenig Wasser in einem Kolben gelöst, wurden mit einer gleichzeitig bereiteten Lösung von 10,0 gr Dinitrochlorbenzol in $^1/_2$ Liter Alkohol zusammengegossen.

Auch hier bildet sich sofort nach dem Zusammengiessen eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, welche bei 6- bis 8stündigem Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade einen dicken Krystallbrei des gebildeten Diphenylaminkörpers abscheidet. Nachdem derselbe von der Mutterlauge durch Abfiltriren befreit und mit salzsäurehaltendem Wasser solange ausgewaschen worden war, dass das Kalisalz des Diphenylaminderivats in die freie Säure übergegangen, wurde die Substanz getrocknet. Sowohl in Alkohol als auch in Essigsäure ist dieses Condensationsproduct leicht löslich. In Wasser dagegen ist es vollständig

unlöslich. In Kali- und Natronlauge löst es sich ebenfalls sehr leicht auf.

Die aus Alkohol mehrfach umkrystallisirte Substanz krystallisirt in hellrothen schönen Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 243°.

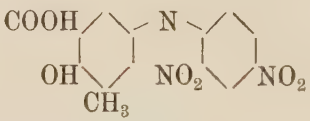
Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,2404 gr Substanz gaben 0,4478 gr Kohlensäure und 0,0784 gr Wasser.

II. 0,2162 gr Substanz gaben 24,6 cc Stickstoff bei 20° und 738 mm Barometerdruck.

	Theorie:	Gefunden:	
Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_7$ (333)		I	II
	C = 50,45	50,79	—
	H = 3,30	3,29	—
	N = 12,61	—	12,93.

Es hatte somit hier eine Condensation stattgefunden. Dem entstandenen Körper muss nachstehende Constitutionsformel ertheilt werden:



Dinitrophenylamidometakresotinsäure.

Auch bei der Darstellung dieses Körpers wurde die Vorschrift, welche Nietzki und Ruppert bei ihrer Arbeit über Metakresotinsäure veröffentlichten, angewandt.

Der Azofarbstoff, aus welchem die Amidometakresotinsäure dargestellt wird, entsteht auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Azokörper, aus welchen die Para- und Orthoamidokresotinsäure gewonnen werden, nur mit dem Unterschiede, dass der Farbstoff nicht ausgesalzen zu werden braucht, sondern nach Zugabe von verdünnter Essigsäure schon vollständig ausfällt. Hieraus wird das Amin durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die Reductionsflüssigkeit enthält die Amidometakresotinsäure in Lösung, aus welcher sie erst beim Concentriren der Flüssigkeit durch Eindampfen erhalten werden kann. Die Amidometakresotinsäure ist sehr schwer von anhaftendem Zinn zu befreien, bei 2—3maligem Umkrystalliren wird aber eine Substanz erhalten, welche sich zur Condensation mit Erfolg verwenden liess.

Bei der Condensation mit Dinitrochlorbenzol wurden dieselben Zahlenverhältnisse angewandt, wie sie schon bei der Ortho- und Paraamidokresotinsäure angeführt wurden.

Nachdem die Flüssigkeit 6—8 St. am Rückflusskühler erhitzt und sich nach dem Erkalten des Diphenylaminderivat abgeschieden, wurde die Krystallmasse von der Mutterlauge getrennt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Aus siedendem Alkohol, in welchem der Körper leicht lös-

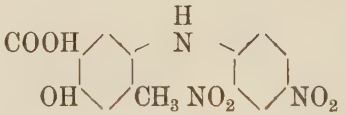
lich, mehrmals umkrystallisirt, erhielt ich schöne hellrothe nadelförmige Krystalle. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 243°. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt und nachfolgendes Resultat erzielt:

I. 0,2264 gr Substanz gaben 0,4203 gr Kohlensäure und 0,0738 gr Wasser.

II. 0,1840 gr Substanz gaben 20,5 cc Stickstoff bei 19° und 740 mm Barometerdruck.

Theorie:	Gefunden:	
Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_7$	I	II
C = 50,45	50,63	—
H = 3,30	3,62	—
N = 12,61	—	12,74.

Nach dem Verhalten des Körpers und den gefundenen Zahlen muss auch hier ein Condensationsproduct entstanden sein, welchem nachstehende Constitutionsformel ertheilt werden musste:



Alle drei obenbeschriebenen Condensationsproducte der Ortho-, Meta- und Paraamidocresotinsäure mit Dinitrochlorbenzol lassen sich leicht reduciren und bilden die entsprechenden Amidoderivate, von welchen aber keine Analysen ausgeführt wurden. Diese Amidoderivate krystallisiren direct als salzsaure Salze in schönen langen Nadeln aus der Reductionsflüssigkeit aus.

Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure.

Um zu den einfachsten Repräsentanten der Dinitrophenylaminoxycarbonsäuren zu gelangen, wurde versucht, die Paraamidosalicylsäure mit Dinitrochlorbenzol zu combiniren. Zu dem Zwecke wurde zuerst die Paraamidosalicylsäure dargestellt, welche Limpricht Ber. Band 22, S. 2908 beschreibt. Die Methode der Darstellung musste jedoch wegen ihrer Umständlichkeit vollsändig verändert werden und arbeitete ich nach folgendem Verfahren. Der durch Zusammengiessen molekularer Mengen Diazobenzolchloridlösung und alkal. Salicylsäurelösung dargestellte Azofarbstoff wurde noch feucht in einem Reductionsgemische von Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure langsam eingetragen. Das Reductionsgemisch, welches angewandt wurde, bestand aus 1 Theil Zinnchlorür und 3 Theilen concentrirter Salzsäure. Die Reduction verläuft, wenn mit einiger Vorsicht verfahren wird und man dafür Sorge trägt, dass metallisches Zinn vorhanden ist, ausserordentlich glatt. Nach beendeter Reduction wird die Flüssigkeit etwas concentrirt und ziemlich viel Salzsäure zugesetzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Amidoparasalicylsäure als Chlorhydrat ab Die Ausbeute ist eine so günstige, dass 85% der Theorie erhalten werden konnten. Zur Darstellung des Condensationsproductes wurden 10 gr des reinen salzsauren Salzes der Paraamidosalicylsäure mit 18 gr essigsaurem Natron und 3,7 gr Kalihydrat in möglichst wenig Wasser gelöst. Gleichzeitig löste ich 13 gr Dinitrochlorbenzol in 125 gr

Alkohol auf, worauf beide Lösungen zusammengegossen wurden. Nach ungefähr 12stündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade schied sich beim Erkalten das Kalisalz dieses Condensationsproducts als ein fester krystallinischer Brei ab. Die durch Filtriren von der Mutterlauge befreite Krystallmasse wurde solange mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis das Kalisalz des Diphenylderivats in die freie Säure übergegangen. Die Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich dagegen schwer in Eisessig und Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 270°.

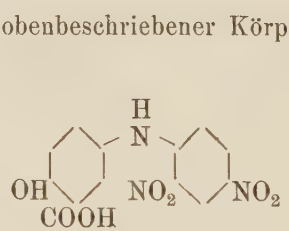
Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Annahme, dass hier eine Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure vorliegt, da die gefundenen Zahlen hinreichend scharf auf die Formel $C_{13}H_9N_3O_7$ stimmten.

I. 0,1856 gr Substanz lieferten 0,3342 gr Kohlensäure und 0,0522 Wasser.

II. 0,1539 gr Substanz lieferten 18,2 cc Stickstoff bei 21° und 742 mm Barometerdruck.

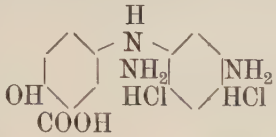
Theorie:	Gefunden:	
	I	II
C = 48,90	49,10	—
H = 2,85	3,12	—
N = 13,16	—	13,47.

Mithin hat obenbeschriebener Körper folgende Constitutionsformel:



Reduction der Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure.

Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure.



Die Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure lässt sich durch Anwendung von Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure reduciren. Zur Reduction wurden auf 50 gr des Nitrokörpers 200 gr Zinnchlorür in 300 gr concentrirter Salzsäure gelöst angewandt. Die Reduction verläuft schwer und ist es nothwendig, mit dem Eintragen der Substanz nur ganz langsam vorzugehen, da sich leicht Zersetzungsproducte bilden. Nach beendeter Reaction leitet man am besten direct Salzsäuregas ein. Beim Erkalten scheidet sich dann das Chlorhydrat der Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure als weisse Krystallmasse ab. Diese ist in Salzsäure so gut wie unlöslich und kann auf dem Filter am besten durch Auswaschen mit concentrirter Salzsäure gereinigt werden. In Wasser löst sich das Amin sehr leicht, woraus es auch durch mehrfaches Umkrystallisiren ganz rein dargestellt werden konnte. Das so gewonnene Chlorhydrat der Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure krystallisirt in schönen flachen farblosen Nadeln, welche sich an der Luft rasch blau färben.

Von dem über Kalk getrockneten Amin wurde eine Chlorbestimmung nach C a r i u s ausgeführt:

0,2982 gr Substanz gaben: 0,2624 gr Chlorsilber.

Theorie: auf 2 Moleküle HCl berechnet:

Cl = 21,38 gefunden: 21,76.

Da das Resultat mit genügender Genauigkeit auf ein zweisäuriges Salz des Diphenylaminkörpers stimmte, wurde die Elementaranalyse ausgeführt, welche nachstehende Zahlen lieferte:

I. 0,2664 gr Substanz gaben: 0,4569 gr Kohlensäure und 0,1130 Wasser.

II. 0,1708 gr Substanz gaben: 19 cc Stickstoff bei 20° und 738 mm Barometerdruck.

Theorie:

Berechnet für die Formel	Gefunden:	
$C_{13}H_{13}O_3N_3 + 2HCl$	I	II
C = 46,96	46,77	—
H = 4,51	4,71	—
N = 12,65	—	12,64.

Um aus dem salzsauren Salze der Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure die freie Säure zu gewinnen, wurde versucht, dasselbe in kohlensaurem Natron zu lösen und mit Essigsäure zu fällen. Es gelang aber nicht diese Operation auszuführen, da schon beim Eintragen der geringsten Menge des Körpers in Sodalösung eine dunkelblaue Färbung entstand, die bald in roth überschlug. Da hier offenbar eine Azinbildung vor sich geht, versuchte ich diesen Farbstoff in fester Form zu erhalten. Es fand sich, dass die Bildung des Farbstoffs am leichtesten vor sich geht, wenn man nach folgender Methode verfährt. Ein Theil des salzsauren Diphenylaminkörpers wird in 5 Thl. 10% Kalilauge gelöst, durch Oxydation der Luft geht die Farbenveränderung vor sich und kann nach ca. $^1/_2$ Stunde als beendet betrachtet werden. Nach Zusatz von Essigsäure fällt sodann ein dunkelrother Körper aus, der nicht krystallinisch ist. Da es nicht gelingen wollte, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, um den Körper rein zu erhalten, wurde versucht, ein Kali- oder Natronsalz darzustellen. Leider konnten auch hierbei keine Resultate erzielt werden.

In der Voraussetzung, dass man durch Ausgehen vom Aethylester der Salicylsäure vielleicht zu einem leichter löslichen Azin gelangen würde, versuchte ich diesen Körper darzustellen. Zuerst wurde der Salycilsäureäthylester dargestellt.

Zur Gewinnung desselben löst man die Salicylsäure in Weingeist auf und fügt eine genügende Menge concentrirter Schwefelsäure hinzu. Ich nahm das Verhältniss an wie folgt: 1 Theil Salicylsäure, 3 Theile Weingeist und 2 Theile conc. Schwefelsäure. Nach 24stündigem Erwärmen am Rückflusskühler ist die Salicylsäure vollständig esterificirt. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Ester in Oeltropfen ab.

Nach dem Auswaschen der Säure mit Wasser trennt man im Scheidetrichter vom wässrigen Theile und trocknet, nachdem die letzten Reste von Säure mit kohlensaurem Natron entfernt sind, über Chlorcalcium. Der Rückstand des Salicylsäureäthylester wird hierauf durch Fraction gereinigt.

Nachdem ich so den Aethylester erhalten, stellte ich nach den Angaben, welche Nietzki und Diesterweg in dessen Dissertation veröffentlichten, den Azobenzolsalicylsäureäthylester dar.

Eine bestimmte Menge Salicylsäureäthylester wurde in Wasser unter Zugabe von $2^1/_2$ Molekül Kaliumhydrooxyd gelöst; dieser Lösung wurde eine molekülare Menge Diazobenzochloridlösung zugesetzt, worauf sofort ein orangerother Niederschlag des sich bildenden Azobenzolsalicylsäureäthylesters abschied. Durch Zusatz von Kochsalz fiel der Farbstoff vollständig aus.

Die Reduction des Azofarbstoffs geht sehr gut und glatt vor sich.

Der Azoester wurde in einem Reductionsgemisch von 2 Theilen Salzsäure und 1 Theil Zinnchlorür langsam unter Zugabe von metall. Zinn eingetragen.

Nach der Reaction scheidet sich der Amidosalicylsäureäthylester als Chlorhydrat auf Zusatz von Salzsäure in fast theoretischer Ausbeute ab und kann leicht durch Umkrystallisation aus concentrirter wässriger Lösung und Zusatz von etwas Salzsäure rein dargestellt werden. Die-

sterweg gibt an, dass das Amin als Zinndoppelsalz auskrystallisirt. Es konnte aber hier constatirt werden, dass dieses nicht der Fall ist, da es gelang, durch dreimaliges Umkrystallisiren ein vollständig reines Product zu erhalten.

Zur Darstellung des

Dinitrodiphenylaminsalicylsäureäthylesters

schlug ich den alten mehrfach beschriebenen Weg ein, mit dem Unterschiede, dass hier kein Kalihydrat zugesetzt wurde.

1 Molekül Salicylsäureäthylester und 2 Moleküle essigsaures Natron, in wenig Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von einem Molekül Dinitrochlorbenzol in Alkohol zusammengegossen, 10 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, worauf die Reaction beendet zu sein schien. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse vollständig zu einem festen Kuchen, der auf ein Filter gebracht, nach dem Auswaschen des noch anhaftenden Dinitrochlorbenzols mit wenig Alkohol einen schön krystallisirten hellroth gefärbten Körper darstellte.

Die Ausbeute bei dieser Condensation ist eine fast quantitative. Der Körper ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen, wenn auch nur schwer, in Alkohol und Eisessig. Aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt erhielt ich schöne lange hellrothe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 148° liegt.

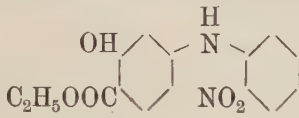
Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2113 gr Substanz gaben: 0,4022 gr Kohlensäure und 0,0747 gr Wasser.

II. 0,1332 gr Substanz gaben: 14 cc Stickstoff bei 21° und 754 mm Barometerdruck.

Theorie.	Gefunden:	
Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_7$.	I.	II
C = 51,87	51,91	—
H = 3,74	3,93	—
N = 12,10	—	12,16.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass hier durch Condensation ein Dinitrodiphenylaminsalicylsäureäthylester entstanden ist, dem nachstehende Constitution zukommt:



Reduction des Dinitrophenylaminsalicylsäureäthylesters.

Diamidodiphenylaminsalicylsäureäthylester.

In ein Reductionsgemisch aus ca. 100 gr Zinnchlorür und 200 gr Salzsäure wurden 100° des Dinitrodiphenylaminkörpers langsam unter steter Zugabe von granulirtem Zinn reduzirt. Die Reduction ist verhältnissmässig schwer einzuleiten, jedoch verläuft dieselbe, sobald sie begonnen hat, wenn mit einiger Vorsicht gearbeitet wird, ziemlich glatt. Nach beendeter Reduction wurde ein Theil der Salzsäure auf dem Wasserbade verdampft, da es nicht gelingen wollte, mit concentrirter Salzsäure das Reductionsprodukt zu erhalten.

Sobald aber die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erlangt hatte, fiel der Körper in schönen langen weissen Nadeln aus.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus concentrirter wässriger Lösung gelang es ein analysenreines Produkt zu erhalten. Der Diamidodiphenylaminester färbt sich leicht an der Luft hellblau. Das, wie nachstehende Analyse zeigt, zweisäurige Salz liefert beim Auflösen in wenig Wasser unter Zusatz der doppelten Menge Alkohol und conc. H_2SO_4

ein krystallinisches Sulfat, welches aber weiter nicht untersucht wurde.

Die freie Base darzustellen gelang nicht, da schon durch die geringste Berührung mit Alkali eine intensive Blaufärbung auftrat, die bald in Roth überging, welche Eigenschaft auf eine leichte Azinbildung schliessen liess.

Von der über Kalk getrockneten Substanz wurde eine Chlor-Bestimmung im geschlossenen Rohre nach Carius ausgeführt.

Es ergab sich dabei folgendes Resultat:

0,2230 angewandte Substanz gaben 0,1822 gr Chlorsilber.

Theorie auf 2 Mol. HCl berechnet.	Gefunden:
Chlor 19,72	20,17.

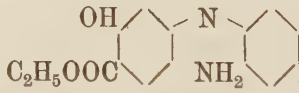
Es lag also ein zweisäuriges salzsaures Salz vor. Die ausgeführte Elementaranalyse bestätigte ebenfalls, dass ein Diamidodiphenylaminsalicylsäureäthylester $+2\,HCl$ vorlag und lieferte nachstehende Zahlen.

I. 0,2370 ang. Substanz gaben 0,4355 gr Kohlensäure und 0,1142 gr Wasser.

II. 0,1585 gr Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei 20° und 755 mm Barometerdruck.

Theorie.	Gefunden:	
Berechnet auf $C_{15}H_{17}N_3O_3+2HCl$ (360)	I	II
C = 50,00	50,11	—
H = 5,27	5,35	—
N = 11,66	—	11,73.

Es wäre also durch die Analyse bewiesen, dass hier ein Diamidodiphenylaminsalicylsäureäthylester folgender Formel vorliegt.



Mit Eisenchlorid in wässriger Lösung zusammengebracht, färbt sich oben beschriebener Körper rasch dunkel-

blau, um durch Grün nach einiger Zeit in eine dunkelrothe Farbe überzugehen. Es fällt dabei ein Körper aus, der in Alkohol nur spurenweise löslich ist. In Säuren ist er absolut unlöslich, Kali- und Natronlauge, Ammoniak und kohlensaure Alkalien lösen ihn dagegen mit grosser Leichtigkeit auf. Die wässrige Lösung des Amins mit Weldonschlamm behandelt, zeigt dieselbe Reaction, jedoch konnte der Farbstoff nicht gut extrahirt werden.

Löst man 1 Theil des Amidoderivats in 20 Theilen Wasser, welche 5 Theile Ammoniak enthalten, und leitet 2—3 Stunden lang einen starken Luftstrom hindurch, so findet dieselbe Farbenerscheinung, wie oben angeführt, statt. Es fällt ein rothgefärbter Niederschlag aus, der noch bedeutend vermehrt wird, sobald die alkalische Lösung mit Essigsäure abgestumpft ist.

Verdünnte Kalilauge verhält sich ganz ähnlich. Da der erhaltene Farbstoff in keinem der angewandten Lösungsmittel löslich war, konnte es mir nicht gelingen, ein gut charakterisirtes Produkt zur Analyse zu erhalten. Dass hier ein Azin vorliegt, geht deutlich aus den angeführten Bildungsweisen und dem sonstigen Verhalten des Körpers hervor.

Amidoparakresotinsäure.

Alle Azokörper spalten sich bei der Reduction und liefern Amine. Dieser allgemein gebräuchliche Weg zur Darstellung von Amido-Verbindungen wurde auch hier eingeschlagen, um zur Amidoparakresotinsäure zu gelangen. Zu dem Zwecke musste zuerst die Azobenzolparakresotinsäure dargestellt werden, wobei ich mich wesentlich an den Angaben hielt, welche in der in der Einleitung citirten Arbeit von Nietzki und Ruppert bei der Darstellung der Ortho- und Metaamidokresotinsäure veröffentlicht wurde.

In einem geräumigen Kolben, welcher eine Lösung von 16,0 gr Kalihydrat in einem halben Liter Wasser enthielt, wurden 15,2 gr Parakresotinsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurde sodann unter stetem Umrühren eine kalte Diazobenzolchloridlösung, die aus 9,3 gr Anilin, 30 gr conc. Salzsäure, $^1/_2$ l Wasser und 7 gr Natriumnitrit hergestellt war, in dünnem Strahle eingetragen. Die Lösung färbt sich sofort hellroth und scheidet schon nach einigem Stehen einen Theil des gebildeten Azokörpers ab, dessen Quantität noch vermehrt wurde, nachdem die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade auf 40—50° erwärmt worden war. Zur vollständigen Abscheidung des Farbstoffs wurde der erkalteten Lösung soviel Kochsalz zugesetzt, bis der Farbstoff vollständig ausgefallen war. Der colirte uud mit verdünnter Essigsäure ausgewaschene Niederschlag wurde sodann noch feucht der Reduction unterworfen. Unter stetem Umrühren wurde derselbe in ein aus ca. 50,0 gr Zinnchlorür

und der nöthigen Menge Salzsäure haltendes Reductionsgemische langsam eingetragen, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass stets metallisches Zinn vorhanden war. Es ist hier wesentlich, dass die Reduction langsam geleitet wird, da sich sonst leicht braune harzartige Massen abscheiden und ein grosser Theil des Körpers zersetzt wird. Schon während der Reduction wird ein Theil der Paraamidokresotinsäure abgeschieden, welche nach dem Abfiltriren von ungelöst gebliebenem Zinn mit diesem auf dem Filter zurückbleibt, durch mehrmaliges Aufgiessen von heissem Wasser aber leicht in Lösung gebracht werden kann.

Nachdem nun das Filtrat mässig auf dem Wasserbade concentrirt und eine grosse Menge concentrirter Salzsäure zugesetzt war, krystallisirte die Amidokresotinsäure nach dem Erkalten vollkommen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde das ausgeschiedene salzsaure Salz gereinigt, da aber das anhaftende Zinnchlorür auf diese Weise nicht vollständig fortgeschafft werden konnte, wurde, obschon kein Zinndoppelsalz vorlag, bei spätern Operationen vorgezogen, die einmal umkrystallisirte Substanz mit Schwefelwasserstoff vollständig vom anhaftenden Zinnchlorür zu befreien, um dann durch Eindampfen und nochmalige Krystallisation ein ganz reines, zinnfreies salzsaures Salz zu gewinnen.

Von der so rein dargestellten Substanz wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche aber zu keinem Resultate führte, wesshalb angenommen werden musste, dass die Zusammensetzung des salzsauren Salzes keine constante sei.

Desshalb versuchte ich die freie Säure darzustellen. Man erhält dieselbe aus dem salzsauren Salze durch Auflösen in kohlensaurem Natron und Fällen der filtrirten Lösung mit concentrirter Essigsäure in mikroskopisch kleinen, schön krystallisirenden Blättchen, welche nach dem Abfiltriren mit Wasser vollständig ausgewaschen werden kön-

nen. Im Gegensatze zu den Amido-Verbindungen der Ortho- und Metaamidokresotinsäure scheint diese freie Säure sehr beständig zu sein, da sie sich auch bei längerm Liegen an der Luft nicht wie diese roth färbt, sondern vollkommen weiss bleibt.

Der Schmelzpuukt der freien Säure liegt bei 191°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

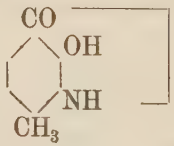
I. 0,2453 gr Substanz gaben 0,1110 gr Wasser und 0,5805 gr Kohlensäure.

II. 0,1897 gr Substanz gaben 15,8 ccm Stickstoff bei 17° und 733 mm Barometerdruck.

III. 0,2043 gr Substanz gaben 17 ccm Stickstoff bei 21° und 755 mm Barometerdruck.

Berechnete Theorie auf		Gefunden:	
$C_8H_9O_3N—1H_2O$	I	II	III
C = 64,42	64,53	—	—
H = 4,70	5,02	—	—
N = 9,39	—	9,49	9,64.

Die Constitution der Amidoparakresotinsäure ergibt sich aus der des entsprechenden Azo-Körpers. Die Azo-Gruppe tritt im Benzolkern stets in Para-Stellung zur vorhandenen Hydroxyl-Gruppe, wenn diese besetzt ist jedoch in die Ortho-Stellung zu derselben. Da die Analyse Zahlen ergab, die auf ein Amin minus ein Wasser stimmen, hat hier eine Anhydrosation stattgefunden und musste der Base nachstehende Constitutionsformel ertheilt werden:



Aethenylamidoparakresotinsäure.

Aus der Constitutionsformel der Amidoparakresotinsäure ergibt sich, dass eine Amido- und eine Hydroxyl-Gruppe vorhanden ist. Infolge dessen liegt der Gedanke nahe, dass sich hier durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat bilden wird. Um zu diesem Körper zu gelangen, wandte ich folgende Methode an. Essigsäureanhydrid und entwässertes essigsaures Natron wurden in molekularen Mengen mit dem salzsauren Salze der Amidoparakresotinsäure gemischt. Da aber bei dem einfachen Zusammenmischen keine besondere Erwärmung stattfand und die Substanz in der Kälte nicht mit dem Essigsäureanhydrid zu reagiren schien, wurde die Lösung langsam auf dem Wasserbade angewärmt, wobei die Reaction bald eintrat. Nachdem diese durch Erhitzen auf der freien Flamme zu Ende geführt war, wurde die noch heisse Flüssigkeit in die vier- bis fünffache Menge Wasser gegossen, worin sich alles löste.

Es konnte angenommen werden, dass in der Lösung ein Diacetylprodukt der Paraamidokresotinsäure enthalten sei, da es mir aber nicht gelang, durch Eindampfen der Lösung dasselbe zu erhalten, versuchte ich die eine Acetyl-Gruppe, welche am Hydroxyl sitzt, mit Kalilauge abzuspalten, um so ein Monoacetylderivat zu erhalten.

Nachdem der Lösung soviel Kalilauge zugesetzt war, dass dieselbe in geringem Ueberschusse vorhanden war, wurde dieselbe langsam erwärmt. Nach ungefähr zweistündigem Stehen auf dem Wasserbade wurde Salzsäure zugesetzt. Es fiel ein weisser krystallinischer Körper aus, der unter dem Mikroskop schöne kleine Nädelchen erkennen liess.

Das Erhitzen auf dem Wasserbade muss mit einiger Vorsicht geschehen, da, wenn die Temperatur von 70°

überstiegen wird, beim Uebersättigen mit Säure eine braune schmierige Masse ausgeschieden wird.

Der so erhaltene Körper ist in Wasser schwer löslich und lässt sich leicht auf dem Filter auswaschen. Er löst sich dagegen im Alkohol, aus welchem er, mehrfach umkrystallisirt, rein gewonnen wurde.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 218°.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen und gab dabei folgende Zahlen:

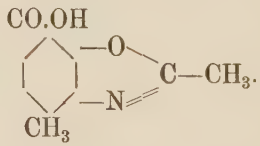
I. 0,2545 gr Substanz gaben 0,5830 gr Kohlensäure und 0,1175 gr Wasser.

II. 0,2992 gr Substanz gaben 0,6914 gr Kohlensäure und 0,1310 gr Wasser.

III. 0,1924 gr Substanz gaben 12,4 ccm Stickstoff bei 20° und 741 mm Barometerdruck.

Theorie, berechnet für	Gefunden:		
$C_{10}H_{11}O_4N—H_2O$	I	II	III
C = 62,82	62,84	63,02	—
H = 4,71	5,12	4,86	—
N = 7,32	—	—	7,35.

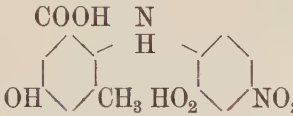
Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen auf einen Körper, welcher ein Molekül Wasser weniger enthält, als die Theorie verlangt. Es liegt hier also eine Anhydrosation vor, wobei eine Aethenylbase entstanden, welcher nachstehende Formel zuzuschreiben ist:



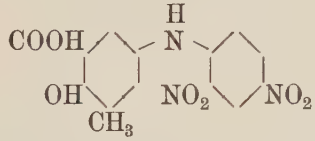
Zusammenstellung der Resultate.

I.

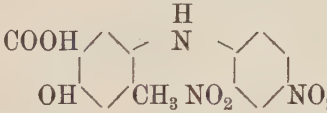
1. Auf Amidoparakresotinsäure wirkt das Clemmsche Dinitrochlorbenzol unter Bildung einer Dinitrophenylamidoparakresotinsäure ein:



2. Amidoorthokresotinsäure und Dinitrochlorbenzol condensiren sich zu Dinitrophenylamidoorthokresotinsäure:

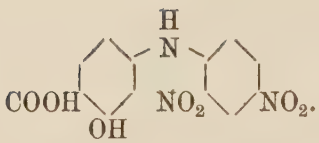


3. Amidometakresotinsäure und Dinitrochlorbenzol liefern bei der Condensation Dinitrophenylamidometakresotinsäure:

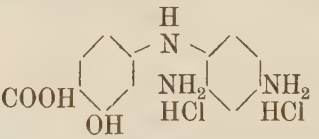


4. Die Ortho-, Meta- und Paradinitrophenylamidokresotinsäuren lassen sich mit Zinnchlorür und Salzsäure alle in die entsprechenden Diamido-Verbindungen überführen.

5. Paraamidosalicylsäure condensirt sich mit Dinitrochlorbenzol zu Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure:

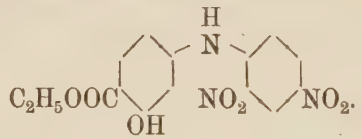


6. Durch Reduction der Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das zweisäurige salzsaure Salz des entsprechenden Diamidokörpers:

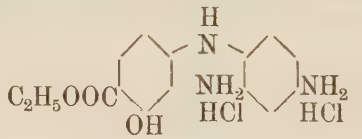


7. Durch Oxydation bei Gegenwart von Alkali entsteht aus diesem Körper ein rother Farbstoff, welcher wahrscheinlich ein Azin ist.

8. Paraamidosalicylsäureäthylester, mit Dinitrochlorbenzol condensirt, liefert einen Dinitrodiphenylamidosalicylsäureäthylester folgender Constitution:



9. Durch Reduction dieses Aethylesters mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das zweisäurige salzsaure Salz des Diamidodiphenylamidosalicylsäureäthylesters:



10. Durch Oxydation dieser Amine mit Weldonschlamm, Eisenchlorid oder bei Luftoxydation einer stark alkalischen Lösung bildet sich ein rother Farbstoff, der alle Eigenschaften eines Azins zeigt.

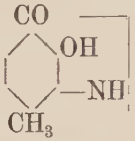
11. Parakresotinsäure liefert mit Diazobenzolchlorid-Lösung in alkalischer Lösung zusammengebracht einen rothen Azofarbstoff:

$$\begin{array}{rl} & -\,COOH \\ & -\,OH \\ C_6H_3 & -\,N=NC_6H_5 \\ & -\,CH_3. \end{array}$$

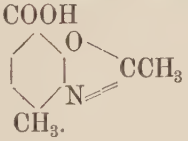
12. Durch Reduction spaltet sich dieser Azo-Körper und liefert nach folgender Reaction salzsaures Anilin und salzsaure Amidoparakresotinsäure:

$$\begin{array}{rl|l} & -\,COOH\ HCl. & HCl \\ & -\,OH \quad H_2 & H_2 \\ C_6H_2 & -\qquad N= & NC_6H_5. \\ & -\,CH_3 & \end{array}$$

13. Die freie Base der salzsauren Amidoparakresotinsäure ist ein Anhydrid und kommt ihr folgende Constitution zu:



14. Die Amidoparakresotinsäure wird durch Essigsäureanhydrid in ein Diacetylderivat verwandelt, welches mit Kalilauge die am Hydroxyl sitzende Acetylgruppe wieder abspaltet. Gleichzeitig tritt hier eine Anhydrosation ein, es entsteht eine Aethenylbase folgender Zusammensetzung:



Beitrag zur Kenntniss der Krokon- und Leukonsäure.

Einleitung.

Im Jahre 1825 stellte Gmelin aus den schwarzen Rückständen, welche bei der Kalium-Bereitung nach der Wöhler-Brunner'schen Methode entstehen, ein Kaliumsalz dar, welches er krokonsaures Kali nannte. Er gab dem krokonsauren Kali die Formel $C_5O_5K_2$. Seit den Untersuchungen Gmelins wurde lange Zeit wegen der umständlichen und schwierigen Darstellungsweise der Krokonsäure wenig über diesen Körper gearbeitet.

Spätere Publikationen, welche von Will und Lersch stammen, führten zwar zur weiteren Kenntniss dieser Säure, ohne aber über die Constitution derselben nähere Aufklärung zu geben.

Erst der russische Chemiker Basarow stellte für die Krokonsäure eine Constitutionsformel auf und er glaubte, ohne den Beweis führen zu können, eine Tetracarbonsäure des Chinons in Händen zu haben, welche nachstehender Formel entspricht:

$$C_6O_2 \quad | COOH |_4.$$

Durch die Arbeiten von Nietzki und Benkieser im Jahre 1885 über Chinonderivate wurde erst gefunden, dass die Krokonsäure im engen Zusammenhange mit den Chinonen steht und es wurde die Constitution derselben bewiesen.

Es gelang nämlich oben genannten Autoren, die Krokonsäure durch alkalische Oxydation nicht nur aus Hexaoxybenzol, sondern auch aus einer Reihe anderer sechs-

fach substituirter Chinonderivate darzustellen, von welchen ich hier nur das Diamidotetraoxybenzol und Diimidodioxychinon anführen will.

Durch eine ganze Reihe interessanter Versuche wurde bewiesen, dass die Krokonsäure aus einem Fünfringe besteht, in welchem 3 Carbonyl-Gruppen und 2 COH-Gruppen enthalten sind.

Ob aber die beiden vorhandenen Hydroxyl-Gruppen der Krokonsäure eine benachbarte Stellung haben oder in Meta-Stellung zu einander stehen, konnte bis jetzt noch nicht bewiesen werden.

Will beobachtete, dass bei der Oxydation der Krokonsäure mit Salpetersäure ein farbloser, schön krystallisirender Körper entsteht, dem er wegen seiner Farblosigkeit den Namen Leuconsäure ertheilte.

Es waren auch hier wieder Nietzki und Benkieser, welche diese Säure näher untersuchten und fanden, dass sie 2 Wasserstoffatome weniger als die Krokonsäure enthielt und der Formel $C_5O_5 + 4H_2O$ entspricht. Also nach Bayer ein Pentaketopentamethylen.

Gemäss seiner Constitution zeigte die Leukonsäure grosse Aehnlichkeit mit dem Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$ aus welchem Nietzki und Benkieser durch alkalische Oxydation ein Kohlenstoffatom wegoxydirten und zur Krokonsäure gelangten. Durch die Aehnlichkeit beider Körper in ihrer Constitution ist der Gedanke nahe liegend, dass auch aus der Leukonsäure oder ihren Verbindungen durch Oxydation ein Kohlenstoffatom wegoxydirt werden kann, um so zu einer Verbindung zu gelangen, welche nur 4 Kohlenstoffatome ringförmig gebunden enthält. Diese Aufgabe ist der Zweck nachstehender Arbeit. Ausserdem versuchte ich durch Darstellung einiger neuer Verbindungen der Krokonsäure und Leukonsäure einen Beitrag zur Kenntniss dieser Säuren zu liefern.

Krokonsäurediäthyläther.

Durch die Arbeiten von Nef, Journal für practische Chemie, Neue Folge, Bd. 42, Seite 161 angeregt, in welchen dieser Chemiker eine Methode veröffentlichte, durch welche es ihm gelang, einen Diäthyläther der Chloranilsäure zu erhalten, versuchte ich diese Methode zur Esterificirung bei der Krokonsäure in Anwendung zu bringen.

Die Methode Nef's ist folgende:

Ganz trockenes chloranilsaures Silber wird mit Jodäthyl in geschlossenem Rohre erhitzt. Nach beendeter Reaction wird der Rückstand mit wasser- und alkoholfreiem Aether ausgezogen und durch Verdunstenlassen der Ester krystallinisch ausgeschieden.

Zu diesem Zwecke stellte ich zuerst das reine Silbersalz der Krokonsäure durch Fällen einer krokonsauren Kalilösung mit Silbernitrat dar, wie es Gmelin in seinem Handbuche angibt.

Das mit möglichster Vorsicht getrocknete Silberkrokonat wurde sodann mit der berechneten Menge Jodäthyl in einem Rohre eingeschlossen und im Ofen auf 100° erhitzt. Die Reaction trat allerdings schon bei niedrigerer Temperatur ein, jedoch glaubte ich bis zu dieser Temperatur erhitzen zu müssen, um die Reaction vollständig durchführen zu können.

Das im Rohre entstandene, ziemlich feste Reactionsproduct wurde sodann mit wasser- und alkoholfreiem Aether mehrfach ausgezogen, worauf die filtrirte Extractionsflüssig-

keit in einer flachen Krystallisationsschale langsam verdunstet wurde.

Es gelang mir so, einen gelben Rückstand zu erhalten, der unter dem Mikroskope aber keine Krystallisation erkennen liess. Meine Bemühungen, aus dem Rückstande einen krystallinischen Körper zu erhalten, waren alle erfolglos. Der so entstandene Körper zeigte die Eigenschaft, nach Zugabe von alkoholischer Silbernitratlösung kein Silbersalz der Krokonsäure zu bilden. Mit Orthotoluylendiamin behandelt, entstand ein brauner Niederschlag, welcher im Aussehen wesentlich verschieden von Monotoluylenazin der Krokonsäure war.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die Substanz, die ich auf oben beschriebene Weise erhielt, ein Diäthyläther der Krokonsäure war. Durch Zugabe von Wasser oder bei längerm Liegenlassen an der Luft zersetzt sich dieser Aether wieder und es bildet sich freie Krokonsäure.

Der gleiche Versuch, welchen ich mit dem Methyläther ausführte, gab dieselben Resultate.

Acetylchlorid wirkt ohne vorhergehendes Erhitzen auf krokonsaures Silber ein; hier bildet sich aber kein Diacetylproduct, sondern direct die freie Krokonsäure.

Nietzki und Benkieser, welche schon die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Krokonsäure studirten, erhielten bei ihren Versuchen ein Monophenylhydrazon der Krokonsäure. Im Anschlusse an diese Arbeit versuchte ich zu einem Triphenylhydrazon zu gelangen. Zu diesem Zwecke liess ich die reine Krokonsäuse in alkoholischer Lösung auf freies Phenylhydrazin einwirken und erhielt so zuerst das

Phenylhydrazinsalz der Krokonsäure.

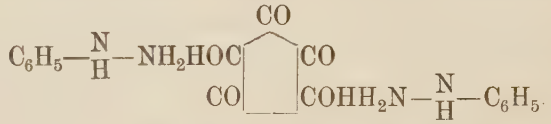
Setzt man zu einer alkoholischen Lösung eines Moleküls Krokonsäure 2 Moleküle Phenylhydrazin, so scheidet sich sofort, wenn die Lösung concentrirt genug ist, ein schön gelb gefärbter Körper ab, der in Alkohol und Aether löslich ist. Derselbe krystallisirt in schönen goldgelben Blättchen. Durch langes Liegen an der Luft wird er zersetzt und färbt sich langsam dunkel. Auch dem Lichte allein ausgesetzt, färbt er sich merklich dunkler und es empfiehlt sich desswsgen, denselben vom Lichte entfernt aufzuheben. Die aus Alkohol mehrfach umkrystallisirte Substanz wurde der Analyse unterworfen und dabei folgende Zahlen gefunden:

I. 0,2830 gr Substanz gaben 0,5945 Kohlensäure und 0,1330 Wasser.

II. 0,1274 gr Substanz gaben 17,8 ccm Stickstoff bei 19° und 735 mm Barometerdruck.

Theorie berechnet für	Gefunden:	
$C_{17}H_{18}O_5N_4$	I	II
C = 56,98	57,28	—
H = 5,02	5,22	—
N = 15,64	—	15,86.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass sich ein Phenylhydrazinsalz der Krokonsäure gebildet hatte und musste demselben nachstehende Formel ertheilt werden:



Da die Beobachtung gemacht wurde, dass bei geringem Ueberschuss des Phenylhydrazins und Erwärmen eine dunkle Färbung entstand, lag die Annahme nahe, dass sich, wenn Phenylhydrazin im Ueberschuss vorhanden, ein Phenylhydrazon bilden würde; ich versuchte desshalb, diesen Körper zu erhalten und gelangte zu einem

Tetraphenylhydrazon der Leukonsäure.

Auf ein Molekül reiner alkoholischer Krokonsäure-Lösung wurden 5 Moleküle Phenylhydrazin zugesetzt und in einem Kölbchen erhitzt. Es schied sich zuerst ein starker Niederschlag von krokonsaurem Phenylhydrazin ab, welches sich nach dem Anwärmen aber langsam löste, wobei die Färbung immer dunkler wurde.

Die nach $^1/_2$stündigem Erhitzen fast schwarz gefärbte Flüssigkeit schied beim Erkalten einen schönen schwarzen krystallinischen Körper ab, der abfiltrirt ziemlich grosse Krystalle zeigte. Dieselben sind in Alkohol und Aether schwer löslich. Ebenso in viel Wasser. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz lieferte bei der Analyse nachstehende Zahlen.

I. 0,2401 gr Substanz gaben 0,6132 Kohlensäure und 0,1099 Wasser.

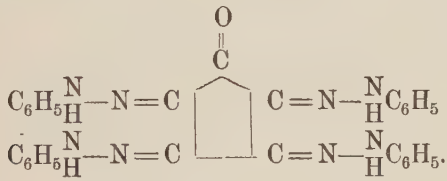
II. 0,1413 gr Substanz gaben 28 ccm Stickstoff bei 23° und 733 mm Barometerdruck.

III. 0,1500 gr Substanz gaben 29,5 ccm Stickstoff bei 19° und 732,2 mm Barometerdruck.

Theorie berechnet auf:	Gefunden:		
$C_{29}H_{24}N_8O$	I	II	III
C = 69,6	68,65	—	—
H = 4,8	5,08	—	—
N = 22,4	—	22,13	22,24.

Aus oben stehenden Zahlen geht hervor, dass sich hier ein Tetraphenylhydrazon der Leukonsäure gebildet hat. Es muss angenommen werden, dass durch den oxydirenden Einfluss, der dem Phenylhydrazin eigen ist, eine Oxydation der Krokonsäure zu Leukonsäure stattgefunden hat.

Dem analysirten Körper kommt demnach folgende Formel zu:



Leukonsäuremonotoluylenazin.

Das von Nietzki und Benkieser Bd. 19, Seite 776 der Berichte beschriebene Monotoluylenazin der Krokonsäure wurde bei der Darstellung dieses Körpers als Ausgangsmaterial benützt. Bei der Darstellung desselben hielt ich mich vollkommen an die Methode, welche in oben genannter Arbeit veröffentlicht wurde. Molekulare Mengen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von krokonsaurem Kali, mit einer gleichzeittg bereiteten Lösung von salzsaurem Orthotoluylendiamin zusammengebracht, scheiden das krokonsaure Montoluylenazin sofort aus. Dieser Körper, eine in feinen grünschillernden Nadeln krystallisirende Substanz, ist in Wasser vollständig unlöslich und kann, wenn mit ganz reinem Material gearbeitet wird, in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden.

Nachdem das Azin auf der Saugplatte von der Mutterlauge möglichst befreit, wird es mit viel Wasser vollständig ausgewaschen. Hans Rosemann, welcher in seiner Dissertation „Ueber die Oxime der Leuconsäure" einen Versuch beschreibt, bei welchem er durch Oxydation mit Salpetersäure das krokonsaure Monotoluylenazin in das entsprechende Monazin der Leuconsäure umzuwandeln versuchte, hat diesen Körper nicht in fester Form erhalten können. Es gelang ihm aber durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das in Lösung befindliche Leukonsäuremonotoluylenazin einen festen Körper zu erhalten, welchen er als Leukonsäuretoluylenazindioxim bestimmen

konnte. Es sollten nun die Bedingungen gesucht werden, unter welchen es möglich wäre, den obengenannten Körper in fester Form zu erhalten.

Es wurde bei den Versuchen, welche darüber angestellt wurden, gefunden, dass nach folgender Methode gearbeitet, man am Besten zum Ziele gelangen konnte.

2 Theile des trockenen Krokonsäuremonazins werden mit 3 Theilen Wasser in einem geräumigen Becherglase zu einem Brei angerührt. Es ist hier nöthig, ein sehr grosses Gefäss zu nehmen, da die angeschlemmte Substanz auch bei ganz langsamer Oxydation mit Salpetersäure sehr stark schäumt. Sodann wird, nachdem das Becherglas durch Eiswasser gut gekühlt, die Oxydation begonnen.

Unter fortwährendem Umrühren wird die Salpetersäure, welche concentrirt sein muss, tropfenweise eingetragen. Sobald bei der durch die Einwirkung der Salpetersäure und das fortwährende Rühren schaumig gewordenen Flüssigkeit die gelbe Farbe anfängt langsamer zu verschwinden, ist es geboten, mit dem Zusatz der Salpetersäure langsamer vorzugehen. Die Flüssigkeit verliert ihren Schaum mehr und mehr und sobald dieselbe eine constante gelbe Farbe angenommen hat, kann der Oxydationsprocess als beendet betrachtet werden.

Die jetzt noch flüssige Masse muss sofort der Filtration unterworfen werden, worauf sie nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei von schönen, schwefelgelben Nadeln erstarrt. Es scheint, dass die Temperatur auf das Ausschiessen der Krystalle ebenfalls einen Einfluss hat. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass, wenn die Temperatur zwischen 0 und 5° liegt, die Ausscheidung am besten vor sich geht.

Die in Wasser und Alkohol leicht löslichen und zerfliesslichen Krystalle können am besten durch Absaugen auf der Pumpe vom grössten Theile der vorhandenen Salpetersäure befreit werden. Durch mehrmaliges Aufgiessen

von Wasser sind die letzten Reste anhaltender Salpetersäure leicht zu entfernen. Wenn bei dieser Operation auch ein Theil der Krystalle in Lösung geht, so konnte dieselbe dennoch nicht unterlassen werden, da es nicht gelingen wollte, durch Umkrystallisiren zu einem reinen Product zu gelangen.

Das Monotoluylenazin der Leuconsäure ist in trockenem Zustande ein sehr lichtempfindlicher Körper. Es färbt sich, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, fast sofort dunkler und geht mit der Zeit in ein schwarzes Zersetzungsproduct über. In Wasser ist es verhältnissmässig sehr schwer löslich. Bringt man das Azin mit kohlensauren oder kaustischen Alkalien zusammen, so entsteht sofort eine Schwarzfärbung. Ebenso wirkt Eisenchlorid.

Die zur Analyse dargestellte Substanz wurde so erhalten, dass wir mit vollständig reinem Material arbeiteten. Da vorauszusehen war, dass der Körper Krystallwasser enthalte, wurde derselbe bis zum constanten Gewichte über Kalk getrocknet.

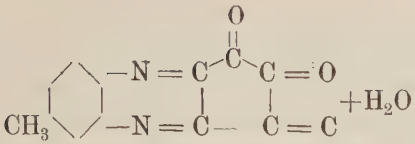
Das durch die Analyse ermittelte Resultat ist folgendes:

I. 0,2470 gr Substanz gaben 0,5352 gr Kohlensäure und 0,0794 gr Wasser.

II. 0,1174 gr Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 19° und 732 mm Barometerdruck.

Theorie berechnet auf:	Gefunden:	
$C_7H_6—N_2—C_5O_3+H_2O$	I	II
C = 59,01	59,09	—
H = 3,27	3,57	—
N = 11,47	—	11,56.

Es liegt also nach der Theorie ein Azin vor, welches nach der Berechnung ein Molekül Krystallwasser enthält. Die Constitutionsformel des Körpers ist folgende:



Wie schon in der Einleitung erwähnt, waren es Nietzki und Benkieser, welche die Beobachtung machten, dass durch die Einwirkung von Kalikarbonat und Weldonschlamm auf das Diamidotetraoxybenzol und andere sechsfach substituirte Benzolderivate ein Kohlenstoffatom wegoxydirt wurde.

Gestützt auf die Beobachtung, dass durch den Einfluss von Kalilauge auf das oben beschriebene Monazin der Leukonsäure sofort eine Schwarzfärbung entsteht und nach einiger Zeit ein schwarzer flockiger Niederschlag ausfällt, wurde ich veranlasst, diese Substanz zu studiren, da es wahrscheinlich sein konnte, dass bei dieser Reaction noch ein Kohlenstoffatom wegoxydirt wird. Ein Theil Leukonsäuremonotolazin mit 5 Theilen Wasser in Lösung gebracht, gaben, nachdem 3 Theile Kalilauge (1 : 2) zugesetzt waren, eine schwarze Flüssigkeit. Nachdem diese auf dem Wasserbade mehrmals eingedampft und dusch Zugabe der gleichen Quantität Wasser wieder aufgelöst war, ging der Anfangs vorhandene schwarze Niederschlag in Lösung; die Flüssigkeit wurde immer heller und heller, bis zuletzt eine helle gelb gefärbte Lösung resultirte. Beim Eindampfen dieser Lösung blieb ein gelbgefärbter Rückstand, der mit kohlensaurem und kaustischem Kali stark verunreinigt war. Bald darauf machte ich die Beobachtung, dass auch durch längeres Stehen (3—8 Tage) der Lösung in oben angeführtem Verhältniss die gleiche Wirkung erzielt werden konnte. Um vieles rascher und einfacher stellte sich noch das Verfahren zur Darstellung beim Durchsaugen von Luft mit der Pumpe, wobei die Operation in ganz kurzer Zeit vollendet werden konnte. Es unterlag also keinem Zweifel, dass hier durch die oxydirende Einwirkung der Luft in

alkalischer Lösung, ein neues gelbgefärbtes Oxydationsproduct entstehen muss.

Infolge dessen versuchte ich zur Darstellung desselben dasselbe Verfahren anzuwenden, wie es bei der Darstellung der Krokonsäure aus Diamidotetraoxybenzol gebraucht wird.

Es gelang mir damit, dieselbe Wirkung zn erzielen, wenn die Einwirkung eine bestimmte Zeit nicht überschreitet. Die angewandte Methode ist folgende: 1 Theil Leukonsäuremonotoluylenazin wird in 60 Theilen Wasser gelöst, worauf 3 Theile Kalicarbonat und 3 Theile Weldonschlamm zugesetzt werden. Nachdem die Flüssigkeit eine Viertelstunde stark geschüttelt, wird filtrirt. Dauert die Einwirkung des Weldonschlamms längere Zeit, lässt man z. B. über eine Stunde stehen oder erhitzt man, so scheint die Oxydation zu weit zu gehen.

Es muss also unbedingt diese Zeit eingehalten werden, wenn die Ausbeute eine reichliche sein soll. Wir suchten nun Mittel, den in Lösung befindlichen gelben Körper in fester Form zu erhalten. Nach unzähligen nutzlosen Versuchen erhielten wir, nachdem das Kalicarbonat mit Salzsäure abgestumpft war, durch Einwirkung von salzsaurem Orthotoluylendiamin einen gelben flockigen Niederschlag. Dieser Niederschlag ist auf ein Filter gebracht gallertartig und in keinem gewöhnlichen Lösungsmittel löslich. Er löst sich dagegen in concentrirter Schwefelsäure und fällt auf Zusatz von viel Wasser wieder aus. In kohlensauren Alkalien löst er sich ebenfalls und fällt mit Säuren wieder aus, eine Eigenschaft, die bei vielen Azinen beobachtet werden kann. Es wollte lange Zeit nicht gelingen, den gelben Körper in krystallinischer Form zu erhalten. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen wurde gefunden, dass derselbe in einem Gemenge von 10 Theilen Eisessig und 2 Theilen concentrirter Salzsäure gelöst werden konnte, aus welcher Lösung es nach dem

Verjagen der Salzsäure auf dem Wasserbade anfangs in kleinen kugeligen Aggregaten, nach mehrmaligem Lösen aber in schönen ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte.

Unterm Mikroskope sind die Krystalle kleine gelbe Nädelchen. Dieselben stellen im trockenen Zustande ein leichtes gelbes Pulver dar, welches durch Reiben electrisch wird. Um den Körper vollständig trocken zu erhalten, war es nöthig, bis auf 150° zu erhitzen, jedoch durfte diese Temperatur nicht überschritten werden, da der Schmelzpunkt bei 195° liegt.

Es sei mir gestattet, hier zu erwähnen, dass oben beschriebenes Oxydationsproduct mit Anilin und Paratoluidin ebenfalls Niederschläge erzeugt, welche aber so schlecht zu reinigen sind, dass ich von der Darstellung Abstand nehmen musste.

Von der rein dargestellten Substanz wurde eine ganze Reihe von Analysen ausgeführt, von welchen die ersten sehr von einander abweichende Zahlen ergaben, jedoch stimmten die zuletzt gemachten Analysen mit genügender Sicherheit auf einen Körper der Formel $C_{11}H_8N_2O_2$.

1) 0,3101 gr Substanz gaben 0,7572 gr Kohlensäure und 0,1250 gr Wasser,
2) 0,2328 gr Substanz gaben 0,5650 gr Kohlensäure und 0,1030 gr Wasser,
3) 0,1476 gr Substanz gaben 0,3595 gr Kohlensäure und 0,0638 gr Wasser,
7) 0,1850 gr Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 21° und 750 mm Barometerdruck.

Theorie	Gefunden:			
berechnet für $C_{11}H_8N_2O_2$	I	II	III	IV
C = 66,00	66,59	66,19	66,39	—
H = 4,00	4,47	4,82	4,79	—
N = 14	—	—	—	14,93.

Durch Einwirkenlassen von salzsaurem Phenylhydrazin auf das gelbe Oxydationsproduct gelang es mir, noch ein

Phenylhydrazon dieses Körpers darzustellen und zwar nach folgender Methode:

Oxydirt man das Leuconsäuremonazin mit Weldonschlamm und Kalikarbonat nach oben beschriebener Methode und fügt, nachdem das kohlensaure Kali mit concentrirter Salzsäure abgestumpft ist, eine circa auf ein Molekül berechnete Menge salzsaures Phenylhydrazin hinzu, so entsteht sofort ein röthlich gefärbter Niederschlag. Derselbe ist sehr voluminös und kann, da er in Wasser vollständig unlöslich ist, leicht ausgewaschen werden. In Alkohol ist derselbe löslich, ebenfalls anfangs in Eisessig. Versucht man denselben aber zum zweiten Mal aus Eisessig zu krystallisiren, gelingt die Lösung nicht mehr. Es scheint hier eine Abspaltung der Phenylhydrazin-Gruppe einzutreten. Die aus Alkohol mehrfach umkrystallisirte Substanz zeigt einen in schönen kleinen goldgelben Blättchen ausschiessenden Körper, welcher durch Licht stark angegriffen wird.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Theorie	Gefunden		
berechnet auf $C_{17}H_{12}N_4O$	I	II	III
C = 70,83	70,55	70,90	—
H = 4,16	4,56	4,53	—
N = 19,44	—	—	19,46.

1) 0,2586 gr Substanz gaben 0,6690 gr Kohlensäure und 0,1062 gr Wasser,

2) 0,2277 gr Substanz gaben 0,5920 gr Kohlensäure und 0,0930 gr Wasser,

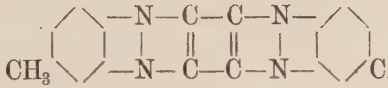
3) 0,2450 gr Substanz gaben 42,2 ccm Stickstoff bei 20° und 737 mm Barometerdruck.

Schlussbetrachtung.

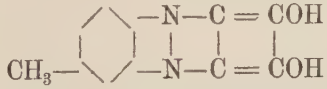
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, über die Constitution oben beschriebener Körper etwas anzufügen.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass durch die alkalische Oxydation des Leuconsäuremonazins eine CO-Gruppe wegoxydirt wird, musste nach Einwirkung von Orthotoluylendiamin auf das Oxydationsproduct ein Körper entstehen, welcher als Diazin eines Vierringes aufgefasst werden musste.

Die Constitution desselben müsste folgende sein:



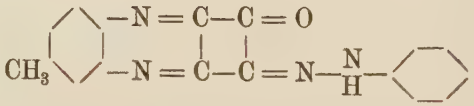
Da aber alle Zahlen einen viel zu niedrigen Kohlenstoffgehalt zeigten, lag die Vermuthung nahe, dass durch das öftere Lösen des Körpers in Eisessig und concentrirter Salzsäure eine Azin-Gruppe abgespalten sei und ein Körper folgender Constitution entstanden ist.



worauf auch die zuletzt mit dem Körper ausgeführten Analysen stimmen.

Die Richtigkeit dieser Formel gewinnt noch dadurch, dass es mir gelang, ein Phenylhydrazon darzustellen, welches auf die Formel $C_{17}H_{12}N_4O$ stimmte.

Demnach wäre die Constitution dieses Körpers folgende:

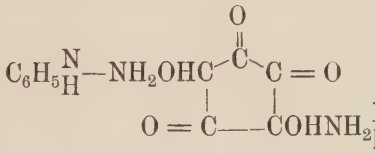


Das schwierig zu beschaffende Ausgangsmaterial und die geringe Ausbeute haben mich bewogen, diese Arbeit zu unterbrechen.

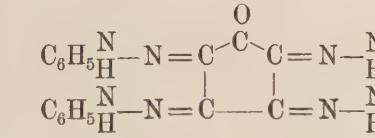
Zusammenstellung der Resultate.

1. Reines krokonsaures Silber mit Jodmethyl, im geschlossenen Rohre erhitzt, liefert nach dem Ausziehen mit wasser- und alkoholfreiem Aether und Verdunsten desselben einen Körper, welcher als Dimethyläther der Krokonsäure zu betrachten ist.

2. 1 Molekül freie Krokonsäure und 2 Moleküle eines Phenylhydrazins bilden, in alkoholischer Lösung zusammengebracht, ein Phenylhydrazinsalz der Krokonsäure folgender Formel:

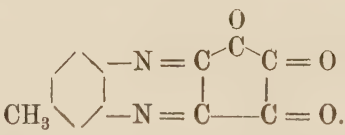


3. 1 Molekül freie Krokonsäure und 5 Moleküle Phenylhydrazin, in alkoholischer Lösung zusammen erhitzt, bilden ein schwarzes Tetraphenylhydrazon der Leukonsäure nachstehender Constitution:

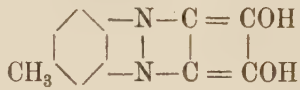
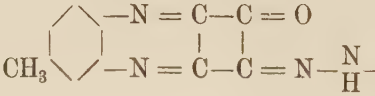


4. Bei langsamer und vorsichtiger Oxydation des Monotoluylenazins der Krokonsäure mit concentrirter Sal-

petersäure entsteht ein gelb krystallisirendes Monotoluylenazin der Leukonsäure.



5. Aus diesem Azin entsteht durch alkalische Oxydation mit Weldonschlamm ein Körper, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



6. Dieser Körper mit Phenylhydrazin combinirt liefert eine Substanz, welche nachstehender Formel entspricht: